

Dosage pH-métrique d'un polyacide. L'acide phosphorique (E338) dans une boisson au cola

La manipulation

Les boissons au cola (style coca cola) font partie de l'alimentation de bon nombre de gens et de jeunes en particulier. Mis à part des jugements de goût, il faut constater que ces boissons ne sont particulièrement recommandables. Savoir ce que l'on mange ou boit, c'est d'abord lire l'étiquette.



Que nous dit-elle ? En est-il de même pour toutes les boissons au cola (comparons) ? Consultons aussi le tableau des valeurs alimentaires de différentes boissons (en annexe).

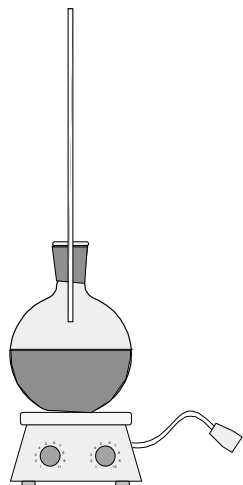
Ingrédients : eau gazéifiée, sucre, colorant E150, acidifiant E338, arômes naturels, caféine. (COCA COLA)

Outre la présence d'une quantité de sucre non négligeable (apport excédentaire de calories), on constate la présence de colorant (*lequel ?*), de caféine et d'un acidifiant. Ce dernier est de l'acide phosphorique dont la nocivité pour les jeunes en période de croissance a été prouvée.

Nous allons doser cet acide dans plusieurs boissons au cola.

Le mode opératoire

L'acide phosphorique H_3PO_4 possède trois hydrogènes acides (Il s'agit d'un **polyacide**). Ceux-ci vont être successivement neutralisés par une base forte NaOH. On repère le point équivalent à partir du graphique de l'évolution du pH mesuré au pH-mètre en fonction de l'ajout de la base (suivant « l'écart » existant entre les pKa successifs, on peut observer un ou plusieurs sauts de pH. Dans le cas de l'acide phosphorique, les pKa sont suffisamment différents pour que l'on puisse observer trois neutralisations distinctes. Ce qui n'est pas le cas de l'acide citrique).



Notons également que la boisson contient un autre acide (l'acide carbonique H_2CO_3) utilisé pour la gazéification. Celui-ci doit préalablement être éliminé pour ne pas interférer avec les mesures. C'est le rôle du **chauffage à reflux** ou par une agitation prolongée (moins efficace).

- ▷ Préparer une solution de NaOH $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$;
- ▷ Débarrasser le cola de l'acide carbonique (sans décarbonatation la courbe expérimentale sera assez différente de la courbe théorique acide phosphorique/acide citrique. En effet le gaz carbonique dissous va interférer sur le dosage. Mais seulement au-delà du premier saut de pH qui reste-lui dans tous les cas utilisable. Voir tableau des pKa ci-après) :

- ▷ on transvase le contenu de la boîte de cola dans un ballon. On agite vigoureusement.
 - ▷ on munit le ballon d'un bouchon surmonté d'un tube en verre de ± 50 cm (voir schéma). On chauffe pendant environ 30 minutes.
 - ▷ on laisse refroidir en bouchant le ballon.
- ▷ On prélève à la pipette 50 ml de la boisson. On transvase dans un petit bécher.
- ▷ On titre cette solution par pH-métrie à l'aide de la solution de NaOH $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour cela on relève le pH tous les 0,5 ml (ou moins car au voisinage des équivalences, **il est recommandé d'avoir un maximum de précision**).
- ▷ On trace la courbe $\text{pH}=\text{fct}(V_{\text{NaOH}})$. L'aspect de la courbe est-il attendu ? Pourquoi ? On repère le/les sauts de pH (correspondants aux équivalences). On compare les volumes de NaOH nécessaires pour atteindre les différentes équivalences.
- ▷ On calcule les concentrations molaire et massique de l'acide phosphorique. Et on compare les résultats obtenus pour les différentes boissons analysées à la valeur maximum d'acide phosphorique fixée par la loi ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$). Comme dit plus haut, l'acide citrique (présent dans le peps ou dans le coca light et le coca zero) et l'acide carbonique (la décarbonatation totale n'est pas aisée) vont interférer avec le dosage de l'acide phosphorique. On n'obtiendra pas la « belle » courbe avec trois sauts discernables et équidistants. Comme le pKa_1 de l'acide phosphorique est assez différent des autres pKa on admet que le premier saut de pH correspond à la première neutralisation de l'acide phosphorique. Ce qui rend le dosage, les calculs possibles).

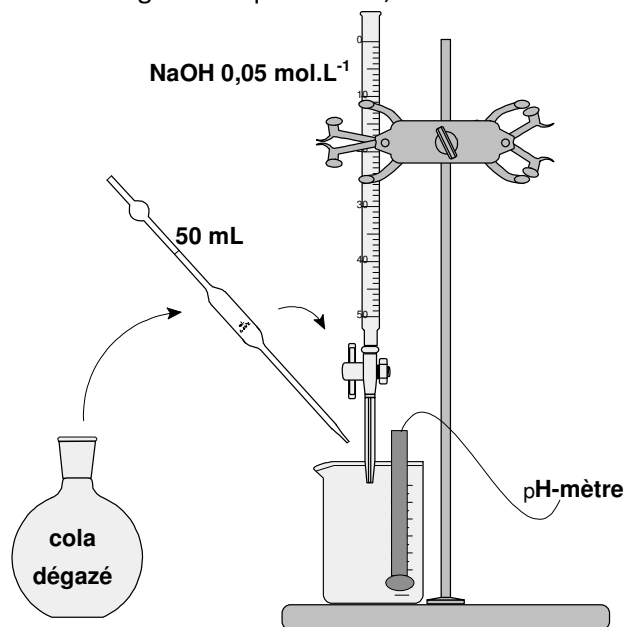


Tableau des pKa			
	pKa_1	pKa_2	pKa_3
Acide phosphorique	2,1	7,2	12,7
Acide carbonique	6,5	10,3	
Acide citrique	3,1	4,8	6,4

Neutralisation de l'acide phosphorique	Formule de l'acide citrique
$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$	

Attention, une manipulation de laboratoire ne peut se faire qu'en connaissance complète des risques encourus et des précautions à prendre.

Résultats (exemple)

Résultats expérimentaux obtenus sur des boissons au cola **peu** décarbonatées.

Les concentrations en acides phosphorique et citrique se réfèrent aux valeurs trouvées sur internet (<http://www.google.be/patents?id=99AXAAAAEBAJ&printsec=description&zoom=4&dq=composition+beverage+cola+phosphoric+citric#PPP>) : Nous avons pris comme référence (voir tableau), un sirop contenant 2 mL de solution d'acide phosphorique à 75% (d=1,685) et 0,125 g d'acide citrique pour 50 mL (la boisson finale est obtenue en diluant 6 fois ce sirop).

TABLE 1

Ingredient	Concentrate formulation for carbonated cola beverage*.					Sucrose Control pH 2.9 (0.13% acid)	APM Control pH 2.9 (0.13% acid)
	50/50 pH 2.5 (0.325% acid)	90/10 pH 2.5 (0.325% acid)	50/50 pH 3.3 (0.0475% acid)	90/10 pH 3.3 (0.0475% acid)	70/30 pH 2.9 (0.13% acid)		
Sucrose (g)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	345.000	0.000
Aspartame (g)	0.495	1.338	0.495	1.338	0.810	0.000	1.650
Acesulfame Potassium (g)	0.495	0.147	0.495	0.147	0.345	0.000	0.000
Phosphoric Acid (75%) (ml)	2.000	2.000	1.500	1.500	0.700	0.700	0.700
Citric Acid (g)	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
Caffeine (g)	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
Caramel Color (g)	2.200	2.200	2.200	2.200	2.200	2.200	2.200
Cola Flavor (ml)	1.950	1.950	1.950	1.950	1.950	1.950	1.950
Water (ml)	493.325	491.840	492.835	492.340	493.470	149.625	492.975

*Final beverages were prepared by adding 50 ml of the concentrate to 250 ml of carbonated water.

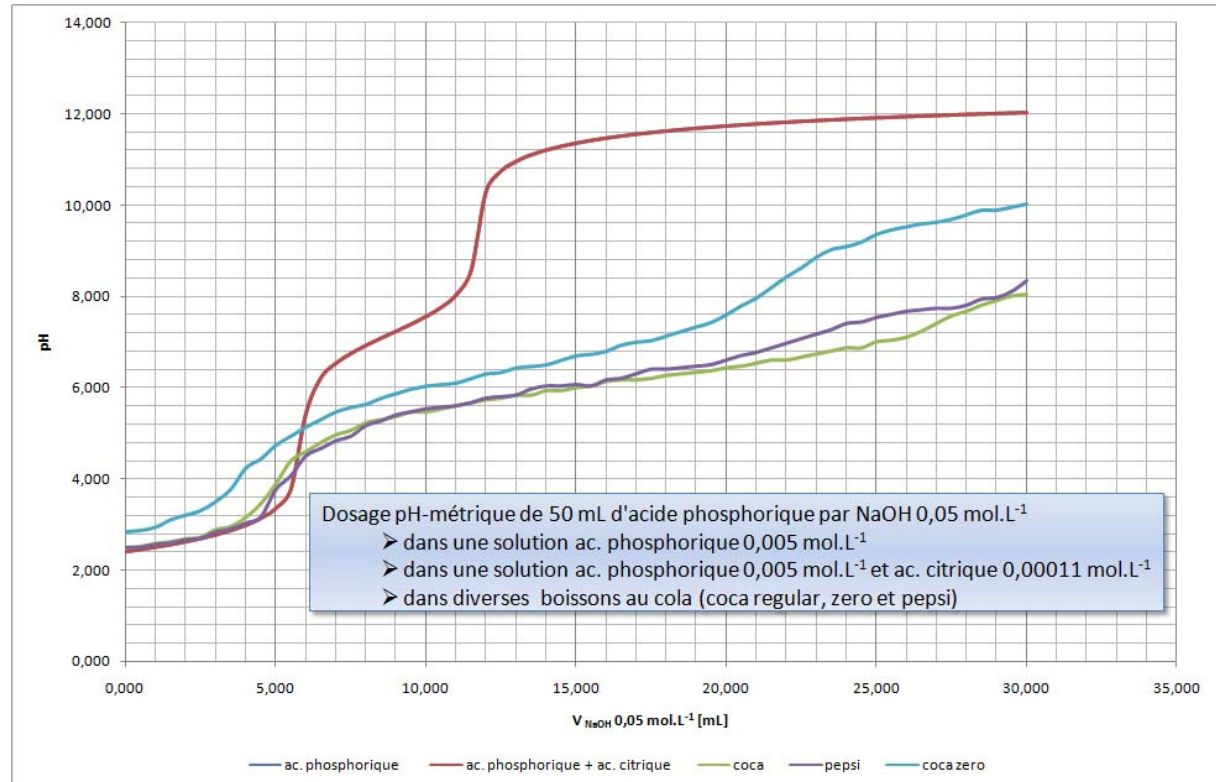


Tableau comparatif de boissons (composition et valeur alimentaire)

Nutriment Par 100g	Unités	Jus d'orange pétillant	Cola pétillant	Jus d'orange frais	Jus de citron frais
Valeurs moyennes					
Eau	g	87.600	89.400	88.300	90.730
Energie	kcal	48.000	41.000	45.000	25.000
Energie	kJ	201.000	172.000	188.000	105.000
Protéine	g	0.000	0.000	0.700	0.380
Lipides totaux (graisses)	g	0.000	0.000	0.200	0.000
Hydrates de carbone (par différence)	g	12.300	10.400	10.400	8.630
Fibres	g	0.000	0.000	0.200	0.400
Cendres	g	0.100	0.100	0.400	0.260
Sels minéraux					
Calcium, Ca	mg	5.000	3.000	11.000	7.000
Fer, Fe	mg	0.060	0.030	0.200	0.030
Magnésium, Mg	mg	1.000	1.000	11.000	6.000
Phosphore, P	mg	1.000	12.000	17.000	6.000
Potassium, K	mg	2.000	1.000	200.000	124.000
Sodium, Na	mg	12.000	4.000	1.000	1.000
Zinc, Zn	mg	0.100	0.010	0.050	0.050
Cuivre, Cu	mg	0.015	0.011	0.044	0.029
Manganèse, Mn	mg	0.013	0.035	0.014	0.008
Sélénium, Se	µg	0.000	0.100	0.100	0.100
Vitamines					
Vitamine C, acide ascorbique	mg	0.000	0.000	50.000	46.000
Thiamine	mg	0.000	0.000	0.090	0.030
Riboflavine	mg	0.000	0.000	0.030	0.010
Niacine	mg	0.000	0.000	0.400	0.100
Acide pantothénique	mg	0.000	0.000	0.190	0.103
Vitamine B-6	mg	0.000	0.000	0.040	0.051
Folate	µg	0.000	0.000	30.300	12.900
Vitamine B-12	µg	0.000	0.000	0.000	0.000
Vitamine A, IU	IU	0.000	0.000	200.000	20.000
Vitamine A, RE	µg_RE	0.000	0.000	20.000	2.000
Vitamine E	mg_ATE	0.000	0.000	0.090	0.090
Lipides					
Acides gras saturés	g	0.000	0.000	0.024	0.000
4:0	g	0.000	0.000	0.000	0.000
6:0	g	0.000	0.000	0.000	0.000
8:0	g	0.000	0.000	0.000	0.000
10:0	g	0.000	0.000	0.000	0.000
12:0	g	0.000	0.000	0.000	0.000
14:0	g	0.000	0.000	0.001	0.000
16:0	g	0.000	0.000	0.021	0.000
18:0	g	0.000	0.000	0.001	0.000
Nutriment Par 100g	Unités	Jus d'orange pétillant	Cola pétillant	Jus d'orange frais	Jus de citron frais
Acides gras monoinsaturés	g	0.000	0.000	0.036	0.000
16:1	g	0.000	0.000	0.005	0.000
18:1	g	0.000	0.000	0.032	0.000
20:1	g	0.000	0.000	0.000	0.000
22:1	g	0.000	0.000	0.000	0.000
Acides gras polyinsaturés	g	0.000	0.000	0.040	0.000
18:2	g	0.000	0.000	0.029	0.000

18:3	g	0.000	0.000	0.011	0.000
18:4	g	0.000	0.000	0.000	0.000
20:4	g	0.000	0.000	0.000	0.000
20:5	g	0.000	0.000	0.000	0.000
22:5	g	0.000	0.000	0.000	0.000
22:6	g	0.000	0.000	0.000	0.000
Cholestérol	mg	0.000	0.000	0.000	0.000
Acides aminés					
Tryptophane	g	0.000	10.000	0.002	
Thréonine	g	0.000		0.008	
Isoleucine	g	0.000		0.008	
Leucine	g	0.000		0.013	
Lysine	g	0.000		0.009	
Méthionine	g	0.000		0.003	
Cystine	g	0.000		0.005	
Phénylalanine	g	0.000		0.009	
Tyrosine	g	0.000		0.004	
Valine	g	0.000		0.011	
Arginine	g	0.000		0.047	
Histidine	g	0.000		0.003	
Alanine	g	0.000		0.015	
Acide aspartique	g	0.000		0.075	
Acide glutamique	g	0.000		0.033	
Glycine	g	0.000		0.009	
Proline	g	0.000		0.044	
Serine	g	0.000		0.013	

Source : **USDA Nutrient Database for Standard Reference, Release 12 (March 1998)**
http://www.nal.usda.gov/fnic/cgi-bin/nut_search.pl